На правах рукописи

Воропаев Евгений Викторович

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РУБИНА И ТИКОРА В ПОЛЕ СОПУТСТВУЮЩЕГО АКУСТИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА ПРИ ПЛОТНОМ НАНОСЕКУНДНОМ ЭЛЕКТРОННОМ И ПЛАЗМЕННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Иркутском государственном университете путей сообщения и Научно-исследовательском институте прикладной физики Иркутского государственного университета.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор

Барышников Валентин Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор

Саломатов Владимир Николаевич

доктор физико-математических наук, профессор

Егранов Александр Васильевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Томский политехнический

университет»

Защита состоится «24» ноября 2010 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при Иркутском государственном университете по адресу: 664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета.

Автореферат разослан «22» октября 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета кандидат физико-математических наук, доцент

Б.В.Мангазеев

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Акустические явления, наблюдаемые в твердых телах при плотном радиационном, оптическом и плазменном воздействии, изучаются, начиная с 70-х годов [1, 2], с момента создания мощных лазерных комплексов [3, 4], сильноточных ускорителей электронов [5, 6, 7] и генераторов интенсивных ВУФ-УФ плазменных импульсов [8, 9].

В кристаллических материалах ударное формирование ультра- и гиперзвуковых волн наиболее эффективно при возбуждении наносекундными сильноточными электронными пучками, а также наносекундными мощными объемными ВУФ-УФ плазменными вспышками [9, 10]. Достижения в области пикосекундной люминесцентной и абсорбционной спектроскопии при интенсивном электронном рентгеновском и лазерном облучении кристаллов позволили исследовать кинетику преобразования энергии наносекундного электронного удара в радиационно стойких материалах, изучить динамику ударного смещения и восстановления регулярных узлов кристаллической решетки, получить кинетику нарастания и релаксации сильных возмущающих полей в окрестности ударно-смещаемых ионов и на основе этих результатов сделать заключение об ударно-ионизационном механизме возбуждения широкополосной катодолюминесценции (ШКЛ) [11, 12, 13]. На основе детальных исследований уширения ШКЛ щелочно-галоидных (ЩГК) щелочно-земельных и оксидных кристаллов от энергии электронов в пучке было установлено, что ШКЛ, открытая авторами [6] в ЩГК и авторами [14, 15] в оксидных и щелочноземельных кристаллах, связана с ударным механизмом возбуждения, в котором из-за наведенных в окрестности ударно смещаемых ионов сильных короткоживущих возмущающих полей происходит расщепление энергетических состояний р-валентной зоны в зависимости от энергии электронов в пучке, и при эффективной сопутствующей ионизации вещества в деформированной р-валентной зоне происходят излучательные переходы электронов.

Вместе с тем, ряд важнейших вопросов относительно воздействия интенсивной гиперзвуковой волны на люминесценцию кристаллов Al_2O_3 при электронном и плазменном возбуждении остаются нерешенными. Так при электронной бомбардировке данных кристаллов уширение валентной люминесценции обусловлено ударным взаимодействием быстрых электронов с ионами собственного вещества [11, 15]. Однако, при этом не раскрыто, в какой области кристалла данный процесс протекает наиболее эффективно, и соответственно, в какой об-

ласти торможения электронного пучка наиболее эффективно происходит генерация гиперзвукового импульса, влияющего на спектральные параметры ШКЛ.

В этой связи обращает внимание высокая эффективность возбуждения примесных ионов редкоземельной и переходной группы в оксидных материалах при наносекундном электронном возбуждении [16]. Так в кристаллах Cr^{3+} : Al_2O_3 (рубин) с незначительной концентрацией примеси Cr^{3+} (10^{-6} вес.%) хорошо регистрируются узкие спектральные R-линии катодолюминесценции (КЛ) Cr^{3+} при сильноточном наносекундном электронном возбуждении [16, 17]. Для кристаллов Al_2O_3 содержащих 10^{-1} вес. % Cr^{3+} фиксируется высокая интенсивность КЛ R-линий Cr^{3+} [16], достижимо высокое спектральное разрешение аппаратуры, и представляет значительный интерес, связанный с определением влияния наведенного гиперзвукового импульса на спектральные параметры R-линий КЛ Cr^{3+} сапфира в ходе электронной бомбардировки. Не изучены также механизмы возбуждения примесной люминесценции кристаллов Al_2O_3 при интенсивном воздействии объемного плазменного удара.

В связи с актуальностью представленных выше проблем была поставлена $\underline{\mathbf{задачa}}$: на основе высокоразрешающих спектральных и кинетических методов исследований люминесценции примесей \mathbf{Cr}^{3+} и \mathbf{Ti}^{3+} изучить эффективные ударные процессы передачи энергии в кристаллической решетке сапфира при воздействии мощных наносекундных электронных пучков и интенсивных объемных плазменных импульсов с $\underline{\mathbf{целью}}$ установления механизмов взаимодействия гиперзвуковых импульсов с возбужденными легирующими ионами в кристаллах $\mathbf{Al_2O_3}$.

<u>Научная новизна</u> работы отражена в следующих положениях, выносимых на защиту:

- 1. Спектральное уширение R-линий катодолюминесценции кристаллов ${\rm Cr:Al_2O_3}$, зависящее от энергии электронов сильноточного наносекундного пучка, обусловлено ударным смещением ионов ${\rm Cr}^{3+}$ с регулярных позиций кристаллической решетки.
- 2. При интенсивном наносекундном облучении кристаллов $Cr:Al_2O_3$ пучками электронов с энергией, меньшей пороговой энергии создания стабильных интерстициалов, основной вклад в ударный механизм спектрального уширения R-линий вносят наведенные в лавине вторичные быстрые электроны с энергией 1-3 кэB.
- 3. Наносекундные провалы, наблюдаемые при полном внутреннем отражении в импульсах Ti^{2+} и Ti^{3+} фотолюминесценции, возбуждаемой в кристаллах Ti^{3+} : $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ ВУФ-УФ наносекундным объемным плазменным ударом, обусловлены колебаниями граней кристалла, вызванными прохождением наведенной сопутствующей гиперзвуковой волны.

Практическая значимость работы.

Полученные при выполнении диссертационной работы результаты используются для разработки нового поколения комплексов неконтактной ультра- и гипер- звуковой высокоразрешающей диагностики микроструктуры материалов, состояния сварных узлов силовых конструкций и деформаций протяженных объектов.

Апробация работы и публикации.

Материалы работы докладывались и обсуждались на X международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2006 г.); на международном XIII Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов с примесями редкоземельных и переходных ионов (XIII Feofilov simposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions, Иркутск, 2007 год); на XI международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2008 г.); на секции «Информационные технологии в образовании и науке» конференции по проблемам и перспективам развития университетского комплекса ИРГУПС (Иркутск, 2009 г.); на конференции молодых ученых «Люминесцентные процессы в конденсированных средах» (Харьков, 2009 г.); на XXIV съезде по спектроскопии «Молодежная школа по оптике и спектроскопии» (Москва, Троицк, 2010 г.).

Результаты работы изложены в 9 публикациях и использованы в патенте РФ на изобретение.

Соискатель принимал участие в выполнении исследований по гранту Ир-ГУПСа № ЕН-08-1 от 12.05.2008 по теме «Спектральное уширение R-линий люминесценции рубина при интенсивном наносекундном электронном облучении», включающему материалы диссертационной работы.

<u>Личный вклад соискателя</u> в опубликованных статьях. Печатные работы, представленные диссертантом, основаны на экспериментальных результатах, полученных в соавторстве и интерпретированных как лично автором, так и в соавторстве.

<u>Объем и структура работы</u>. Диссертация изложена на 123 страницах, включая 95 страниц машинописного текста, иллюстрирована 41 рисунком и 1 таблицей, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы, включающего 146 наименований.

Краткое содержание диссертации.

Введение отображает актуальность, новизну и практическую значимость работы, её основные цели и задачи.

В **первой главе** представлены характеристики исследуемых кристаллов, а также оригинальные фрагменты техники эксперимента.

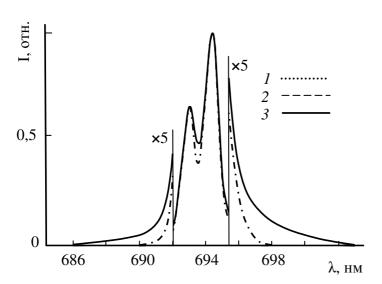


Рис. 1. Спектры ФЛ (1) и КЛ (2-3) кристаллов Cr^{3+} : Al_2O_3 : 1 – возбуждение излучением "зеленого" светодиода; 2 – плотными пучками с энергией электронов 10 кэВ и 3 – при 250 кэВ.

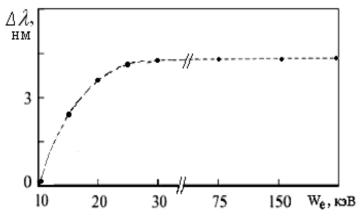


Рис. 2. Зависимость уширения R-линий Al₂O₃ от энергии электронов в пучке возбуждения. Измерено по уровню 0,01 от максимальной интенсивности R-линий КЛ при 300 К

Во второй главе приведен анализ литературы по спектральному уширению и сдвигу R-линий люминесценции кри- $Cr : Al_2O_3$ (рубин). сталлов Анализ литературных данных показывает, что исследования возможного уширения линий люминесценции процессе ударного смещения примесных ионов хрома в сапфире, например, при ударе электронами, не проводились.

В результате экспериментов обнаружено, что в кристаллах сапфира с примесью хрома (0,1 вес. %) при облучении сильноточными наносекундными пучками электронов с энергией электронов 250 кэВ наблюдается уширение R-линий катодолюминесценции (рис. 1).

Спектр КЛ при энергии электронов в пучке 10 кэB совпадает со спектром фотолюминесценции $Cr:Al_2O_3$. При сни-

жении энергии электронов в пучке от 25 до 10 кэВ наблюдается спектральное сжатие R-линий $KЛ \ Cr^{3+} : Al_2O_3$ (рис. 2).

В результате снижения энергии электронов в пучке, отношение числа люминесцирующих ионов хрома, претерпевших ударное взаимодействие со вторичными быстрыми электронами, обладающими определенной энергией, к общему числу люминесцирующих ионов хрома уменьшается, что коррелируется со снижением степени уширения R-линий. Таким образом, степень ушире-

ния R-линий зависит от энергии быстрых электронов, наведенных в кристалле, то есть определяется величиной их импульса. Импульс – ударная характеристика быстрых электронов, он определяет степень смещения ионов хрома с регулярной позиции. Следовательно, наблюдаемое уширение R-линий при электронной бомбардировке кристаллов рубина связано с ударным смещением ионов хрома из регулярных позиций решетки. При этом за ударное смещение ионов хрома ответственны вторичные быстрые электроны. Их энергия была пред-

варительно оценена на основании данных работ [14, 15] и составила 4 кэВ. При ударном взаимодействии таких электронов смещенный ион Cr^{3+} оказывается в локальном внутрикристаллическом поле возмущения, потенциал которого составляет 55 мВ.

Неоднородность уширения наблюдаемого спектра КЛ (рис. 1, рис.3а) свидетельствует о том, что не все люминесцирующие ионы Cr³⁺ вносят энергетический вклад в уширение R-линий. Спектр несмещенных ионов (рис.3а, крив.2) аналогичен спектру фотолюминесценции спектру КЛ при энергии электронов в пучке $W_e = 10$ кэВ (рис.1, крив. 1,2). После вычитания спектра несмещенных ионов из сум-

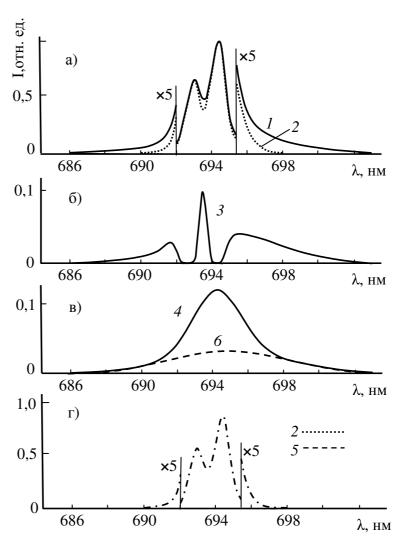


Рис. 3. Спектр КЛ ионов Cr^{3+} : 1 - КЛ при энергии электронов в пучке 250 кэВ; 2 - при 10 кэВ; 3 – разностный спектр КЛ Cr^{3+} ; 4 – восстановленный разностный спектр КЛ Cr^{3+} ; 5 – расчетный спектр КЛ Cr^{3+} , соответствующий спектру КЛ 2; 6 – расчетный компонент спектра R-линий КЛ, определяющий их уширение

марного спектра КЛ получаем разностный спектр (рис.36, кр. 3).

Окончательно истинный спектр уширенных R-линий был восстановлен на основании кривой 3 как сумма двух полос гауссовой формы [18]. Для определения математических выражений этих гауссиан была разработана специализированная программа для ЭВМ на языке программирования C++. Основным критерием оценки точности проведенных вычислений был расчетный спектр неуширенных R-линий (рис. 3г, кривая 5), который определялся как разность спектра КЛ при $W_e = 250$ кэВ (рис.3а, крив. 1) и полученного истинного спектра уширенных R-линий (рис.3в, крив.4). Расчетный спектр неуширенных R-линий хорошо совпал с экспериментально измеренным спектром КЛ при энергии электронов в пучке 10 кэВ (рис.3г).

Полученный спектр КЛ ударно смещенных ионов хрома позволяет рассчитать их концентрацию:

$$n_{\text{yIII}} = n_{\text{KJI}} \frac{\int \lambda^3 S''(\lambda) d\lambda}{\int \lambda^3 S_{\text{KJI}}(\lambda) d\lambda} = n_{\text{KJI}} \cdot 0,11.$$
 (1)

где $S''(\lambda)$ - расчетный компонент спектра R-линий $K\Pi$, определяющий их уширение (рис.3в, кр.6), $n_{K\Pi}$ – суммарная концентрация люминесцирующих ионов

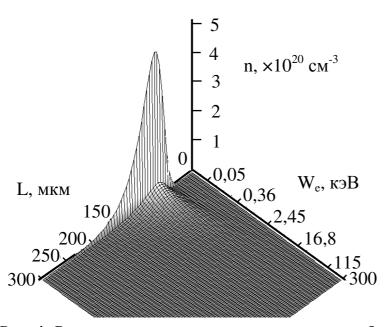


Рис. 4. Распределение концентрации вторичных быстрых электронов в объеме кристалла сапфира при энергии первичных электронов пучка 250 кэВ: L – глубина, измеряемая от бомбардируемой грани кристалла, W_e –энергия быстрых электронов.

 Cr^{3+} , $\mathrm{S}_{\mathrm{KII}}(\lambda)$ - форма кривой суммарного спектра ΚЛ рубина R-линий (рис.3а, кр.1), пуш - конлюминесцицентрация рующих ионов Cr³⁺, ударно смещенных с регулярной позиции. Расчет покаконцентрация зал, что ударно смещенных люминесцирующих ионов хрома составила 10^{18} см⁻³.

Результаты расчетов для процесса лавинообразного размножения быстрых электронов показа-

ли, что концентрация вторичных быстрых электронов на четыре порядка превосходит концентрацию первичных электронов пучка (рис. 4). Этот результат

также свидетельствует о том, что за ударное смещение ионов Cr^{3+} и наблюдаемое в результате этого уширение R-линий KЛ рубина ответственны вторичные электроны. Для определения диапазона энергии вторичных электронов, ответственных за наблюдаемое уширение R-линий необходимы дополнительные исследования.

В **третьей главе** представлен анализ литературы по природе широкополосной катодолюминесценции и эффектам сжатия/уширения спектров фундаментальной малоинерционной валентной КЛ кристаллов Al_2O_3 . Литературный обзор показал, что анализ вопроса, какова кинетическая энергия вторичных электронов, вносящих наибольший энергетический вклад в наблюдаемое уширение спектров КЛ не проводился.

Для определения кинетической энергии вторичных быстрых электронов, ответственных за наблюдаемое уширение R-линий КЛ рубина, необходимо определить потенциал внутрикристаллического поля возмущения. Для этого был использован метод ортогонализованных плоских волн [14, 19]. В качестве базисных функций были выбраны волновые функции 3d – состояния ионов Cr^{3+} в решетке α - Al_2O_3 [19]:

$$\psi_{3dAl^{3+}} = \sum_{i=1}^{4} u_i | d_i \rangle.$$
(2)

Гамильтониан определяется выражением: $H = \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_0 + U_{yB}$, где U_{yB}

- потенциальная энергия электрона, обусловленная появлением внутрикристаллических полей возмущения в окрестности ударно смещенного иона, U_0 — потенциальная энергия 3d-электрона примесного иона хрома в сильном кристаллическом поле рубина.

Далее, согласно теории метода [19], определяются матричные элементы модельного гамильтониана:

$$\hat{\mathbf{H}}_{ij} = \langle \boldsymbol{\psi}_i \mid \hat{\mathbf{H}} \mid \boldsymbol{\psi}_j \rangle = \int \boldsymbol{\psi}_i^*(\mathbf{r}) \, \hat{\mathbf{H}} \boldsymbol{\psi}_j(\mathbf{r}) \, d^3 \mathbf{r} \,. \tag{3}$$

Тогда диагональные матричные элементы определяются как:

$$\begin{split} H_{ii} &= \int \psi_{i}^{*}(r) \; \hat{H} \psi_{i}(r) dr = \int \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{z_{i}^{2} - x_{i}^{2}}{2 \, r^{2}} \cdot e^{-ikr} \times \\ &\times \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m} \cdot \frac{\partial^{2}}{\partial r^{2}} \left(\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{z_{i}^{2} - x_{i}^{2}}{2 \, r^{2}} \cdot e^{ikr} \right) + U \cdot \left(\frac{15}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{z_{i}^{2} - x_{i}^{2}}{2 \, r^{2}} \cdot e^{ikr} \right] dr; \end{split}$$

Откуда после упрощения получаем:

$$H_{ii} = \frac{1}{16} \frac{(9\hbar^2 - 5Uz_i^2 m)}{z_i \pi m}.$$
 (5)

Остальные матричных элементы определяются как:

$$H_{ij} = \frac{15}{16} \frac{(U z_j^2 m - 3\hbar^2)}{z_i^2 \pi m}.$$
 (6)

Согласно первому приближению теории возмущений Рэлея-Шредингера [19]:

$$\det\{\mathbf{H}_{\text{МОДЕЛЬН}} - \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \boldsymbol{\delta}_{ij}\} = 0 \tag{7}$$

Матрица модельного гамильтониана с учетом возмущения є имеет вид:

Проведенные расчеты показали, что за экспериментально наблюдаемое спектральное уширение R-линий катодолюминесценции Cr^{3+} : Al_2O_3 при возбуждении сильноточными электронными пучками с энергией электронов до 250 кэB ответственны вторичные быстрые электроны с энергией от 1 до 3 кэB.

Распределение этих быстрых электронов по объему кристалла сапфира, определенное с помощью расчетов, описанных во второй главе, показано на рис.5. Из рисунка видно, что при облучении сапфира пучками электронов с энергией до 250 кэВ наиболее эффективно гиперзвуковая волна генерируется в пространственной области кристалла, расположенной на глубине 35–75 мкм. Протяженность зоны генерации $L_{3\Gamma_{\text{ен}}}$ составляет 40 мкм. Следовательно, длительность гиперзвукового волнового пакета составляет 4 – 6,5 нс.

Концентрация быстрых электронов, ответственных за наблюдаемое уширение R-линий КЛ, составляет 10^{19} см⁻³. Следовательно, учитывая, что концентрации ионов Cr^{3+} составляет 0,1 вес.%, непосредственное ударное взаимодействие с быстрыми электронами, ответственными, за уширение R-линий претерпевает всего 1/1000 люминесцирующих ионов Cr^{3+} (10^{16} см⁻³). Однако, результаты расчетов, проведенных на основании спектрометрических экспериментальных данных во второй главе, показывают, что концентрация люминесцирующих ионов Cr^{3+} претерпевших смещение с регулярных позиций составляет 10^{18} см⁻³. Все это свидетельствует о том, что при электронной бомбардировке кристаллов

рубина за основной вклад в уширение R-линий ответственны ионы Cr³⁺, смещенные с регулярных позиций в процессе прохождения интенсивного акустического импульса, возникающего в результате ударного взаимодействия быстрых электронов с регулярными ионами собственного вещества кристалла.

Отношение концентрации 1-3-кэВ-электронов к концентрации ионов хрома n_{Cr} составляет 0,05. Протяженность пространственной области генерации

гиперзвукового импульса 40 мкм, протяженность пространственной области люминесценции - 60-80 мкм (рис. 5), и в процессе прохождении импульса люминесцирующему слою также происходит смещение ионов хрома с регулярной позиции. Тогда отношение концентрации ударно смелюминесцищенных Cr^{3+} -ионов к рующих общей концентрации люминесцирующих ио-

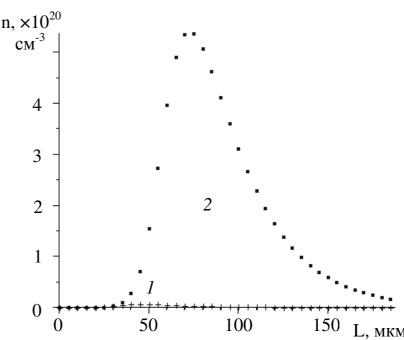


Рис. 5. Распределение концентрации вторичных быстрых электронов с энергией 1–3 кэВ (I) и горячих электронов (2) в объеме рубина при облучении наносекундным пучком электронов с энергией 250 кэВ и плотностью тока 2.5 кА/см²

нов равняется 0,1. По результатам расчетов, проведенных на основании экспериментальных спектрометрических данных этот коэффициент составляет 0,11. Таким образом, экспериментальные результаты и теоретические выводы хорошо согласуются.

Зона люминесценции простирается в объеме кристалла рубина на глубине 50 – 120 мкм (рис. 5). Гиперзвуковой импульс проходит люминесцирующий слой протяженностью 70 мкм за время порядка 15 нс. Как следствие этого процесса, разгорание люминесценции уширенных R-линий, на длинах волн, выходящих за диапазоны излучения неуширенных R-линий люминесценции, должно происходить в течение расчетного времени прохождения гиперзвукового импульса по люминесцирующему слою. Действительно, эксперимент показал, что время разгорания катодолюминесценции при наблюдении на длине волны 688

нм (рис.6) составляет величину порядка 15 нс, в то время как на длине волны 694,5 нм время разгорания не превышает 5 нс. Таким образом, эксперименталь-

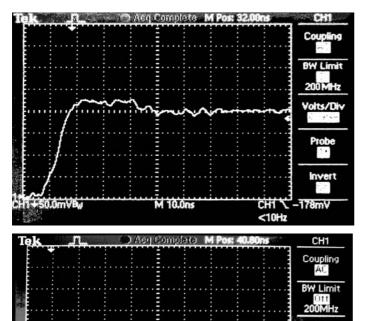


Рис. 6. Разгорание катодолюминесценции ${\rm Cr}^{3+}{:}{\rm Al}_2{\rm O}_3$ при ${\rm W}_{\rm e}=45$ кэВ: ${\it csepxy}$ – на длине волны 688 нм, ${\it chu3y}$ – на 694,5 нм

wwwwww

ные данные подтверждают результаты теоретических расчетов и свидетельствует о прохождении акустического импульса по люминесцирующему слою кристалла.

Несмотря на то, что время прохождения интенсивного акустического импульса по люминесцирующему слою составляет 15 нс, уширение R-линий КЛ наблюдается в течение всего времени свечения ионов Cr³⁺. Это означает, что в окрестности ионов Cr³⁺ сохраняется внутрикристаллическое поле возмущения, что может происходить, только если процесс колебаний узлов решетки, инициированный ударным смещением, протекает в течение всего вре-

мени свечения. Действительно, при смещении иона на него начинает действовать квазиупругая сила. При ударном допороговом смещении регулярных ионов неизбежна их колебательная релаксация [11]. Сумма энергий колебаний ионов кристаллической решетки есть внутренняя энергия кристалла, а мера внутренней энергии – теплота, связанная с температурой.

Экспериментальные данные работы [23], полученные люминесцентным методом по температурной зависимости излучательного времени центров Ti^{2+} в $\mathrm{Al_2O_3}$ (λ_{max} =310 нм) свидетельствуют о том, что при бомбардировке пучками электронов с энергией 250 кэВ и плотностью тока 2,5 кА/см² люминесцирующий слой кристалла нагревается на 25 К. После нагрева в ходе электронного облучения кристалл должен остыть до исходной температуры (300 К) за время 2 мс за счет теплопередачи. Однако, эксперимент по регистрации интенсивности теплового излучения с помощью полупроводникового терморезисторного болометра показал, что фактическое время остывания люминесцирующего слоя

кристалла достигает 40-50 мс (рис.7). Это говорит о том, что внутри кристалла присутствуют источники энергии, в течение длительного времени поддержи-

вающие среднюю температуру слоя. Такими источниками после электронного облучения могут служить только ионы, ударно смещенные при воздействии быстрых электронов и продолжающие свои релаксационные колебания в течение времени порядка 50 мс.

Наблюдаемому в наших экспериментах уширению R-линий КЛ на 4–5 нм соответствует повышение температуры

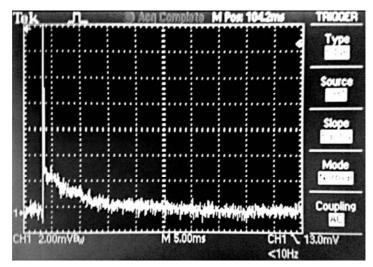


Рис. 7. Осциллограммы интенсивности теплового излучения 120-мкм-слоя кристалла, облучаемого наносекундным пучком электронов с энергией 250 кэВ и плотностью тока 2,5 кА/см²

ударно смещенных люминесцирующих ионов хрома над стационарной температурой кристалла на 200 К [24]. Этой температуре соответствуют ударно возбужденные колебания ионов хрома с энергией порядка 0,02 эВ. При этом концентрация ионов Cr^{3+} , колеблющихся в результате ударного возбуждения, составляет $10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$, а их температура достигает 500 К и через 3 мс изменяется незначительно, так как остывание длится 50 мс.

Данный результат объясняет экспериментально наблюдаемое уширение R-линий катодолюминесценции, которое регистрируется не только в течение прохождения акустического импульса по люминесцирующему слою кристалла, но и в течение всего времени свечения ионов Cr^{3+} (3,2 мс).

В <u>четвертой главе</u> приведен анализ литературных данных по акустическому и оптическому возбуждению наносекундным плазменным разрядом кристаллов сапфира с примесью титана.

В спектре люминесценции кристалла $Ti: Al_2O_3$ при возбуждении наносекундным плазменным объемным разрядом наряду с люминесценцией ионов Ti^{3+} (макс. на 780 нм, $\tau = 3$ мкс, рис. 8, крив. 4) наблюдается полоса с максимумом на 310 нм, временем затухания 290 нс (при T=300K, рис. 8, крив. 2) [8].

В работе [16] установлено, что при мощном электронном облучении полоса на 310 нм и τ =290 нс обусловлена излучением центров Ti^{2+} по механизму захвата ионами Ti^{2+} электронов зоны проводимости [16]. В нашем эксперименте

возбуждение полосы Φ Л на 310 нм (τ =290нс) происходит наносекундной ВУФ-УФ широкополосной оптической вспышкой объемного плазменного уда-

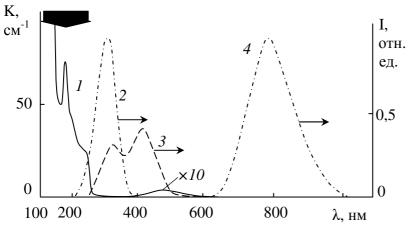


Рис. 8. Спектры оптического поглощения (1) и фотолюминесценции (2-4) кристаллов $Ti:Al_2O_3$ при возбуждении мощным объемным разрядом: $2-\Phi J$ с $\tau=290$ нс, 3- интегральный спектр ΦJ F- и F⁺- центров, 4- фотолюминесценция центров Ti^{3+} .

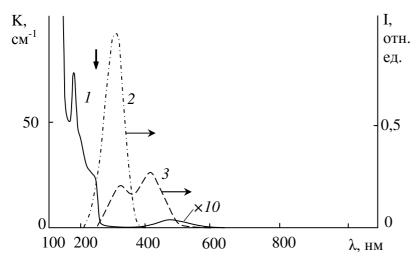


Рис. 9. Спектры оптического поглощения (1) и фотолюминесценции (2-3) кристаллов $Ti:Al_2O_3$ при возбуждении излучением $4\omega:YAG:Nd$ лазера: $2-\Phi J$ с $\tau=290$ нс, 3- интегральный спектр ΦJ F- и F⁺- центров

ра. Поэтому необходимо проверить возможность появления электронов зоны проводимости и их взаимодействия с центрами Ti^{3+} в ходе интенсивного ВУФ-УФ возбуждении кристаллов сапфира с титаном.

В следующей серии экспериментов использовался лазерный кристалл Al_2O_3 с примесью титана (0,1 вес. %), в котором сосопутствуюдержались щие F- и F⁺- центры окраски (рис. 9). Возбуждение F⁺-центров производилось импульсным лазерным 4ω:YAG:Nd излучением (266 нм). При таком облучении Ti:Al₂O₃ по известному механизму [20, 21] происходит возбуждение люминесценции F-центров (рис. 9). По данной реакции F⁺-центр захватывает

электрон либо из зоны проводимости, либо через мелкие примесные ловушки [22].

Для уточнения измерена зависимость изменения интенсивности $\Phi \Pi$ F-центров окраски от интенсивности возбуждающего импульса 4ω : YAG:Nd лазера. В ходе фоторазрушения F^+ -центров квадратичный характер увеличения интенсивности $\Phi \Pi$ F-центров в зависимости от плотности мощности 4ω : YAG:Nd

лазерного облучения прямо указывает на двухступенчатый процесс ионизации F^+ -центров с выходом электронов в зону проводимости.

Электроны зоны проводимости, согласно [16] должны также взаимодействовать с ионами Ti^{3+} , которые содержатся в исследуемом кристалле. Действительно, при возбуждении четвертой гармоникой неодимового лазера в области излучения F^+ -центров окраски обнаружена полоса фотолюминесценции при 310 нм со временем затухания 290 нс (рис. 10), которую в соответст-

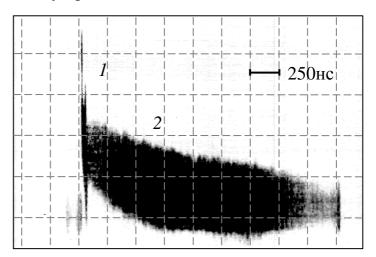


Рис. 10. Осциллограмма импульса люминесценции кристалла $F,F^+,Ti^{3+}:Al_2O_3$ на длине волны 310 нм при возбуждении излучением $4\omega:YAG:Nd$ лазера: 1 – люминесценция F^+ -центров; 2 – Ti^{2+} -люминесценция центров

вии с полученным результатом и выводом [16] необходимо отнести к свечению Ti^{2+} центров.

Таким образом, при интенсивном 4 ω :YAG:Nd-лазерном воздействии возбуждение Ti^{2+} -люминесценции происходит за счет двухступенчатой ионизации F^+ -центров с последующим захватом электронов зоны проводимости ионами Ti^{3+} по реакции: $Ti^{3+} + \overline{e} \to \left(Ti^{2+}\right)^* \to Ti^{2+} + hv_{Ti^{2+}}$.

Анализ результатов, представленных на рис. 8 и 9, показывает, что при плотном плазменном облучении кристаллов Ti^{3+} : $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ возбуждение ФЛ происходит в ВУФ-УФ области (155 – 300 нм). Так внутрицентровое возбуждение F- и F⁺- центров происходит фотонами с энергией соответственно 6,0 и (5,4; 4,8) эВ (рис. 8). Излучение ионов Ti^{3+} возбуждается в высокоэнергетической полосе поглощения Ti^{3+} при 7,0 эВ (рис. 6) [16]. С учетом энергетической схемы [22] и данных [20] можно утверждать, что при поглощении в Ti^{3+} : $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ фотонов с энергией 5,7 – 6,5 эВ имеет место фототермическая ионизация F-центров (рис. 8). В этом случае наведенные электроны зоны проводимости взаимодействуют с Ti^{3+} -центрами по реакции: Ti^{3+} + $\mathrm{\overline{e}} \to \left(\mathrm{Ti}^{2+}\right)^* \to \mathrm{Ti}^{2+}$ + $\mathrm{hv}_{\mathrm{Ti}^{2+}}$. Таким образом, с учетом результатов [8, 16] и полученных данных (рис. 8 – 9) наведенные при ВУФ-УФ плазменном воздействии центры (Ti^{2+})* ответственны за излучение в полосе при 310 нм.

Для изучения особенностей воздействия гиперзвуковых импульсов на характеристики люминесценции центров Ti^{3+} и Ti^{2+} в кристаллах $\mathrm{Ti}:\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ была

создана установка, блок-схема которой приведена на рис. 11.

Гиперзвуковой импульс на поверхности кристаллов ${\rm Ti:Al_2O_3}$ (0) формировался с помощью специиализированного мощного малогабаритного генератора (1) объемного плазменного разряда (2) на открытом воздухе.

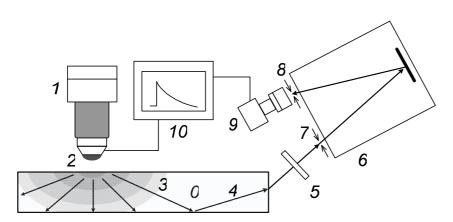


Рис. 11. Экспериментальная установка для изучения воздействия гиперзвуковых наносекундных импульсов на люминесценцию кристаллов при плазменном возбуждении. 0 — Ti:Al₂O₃, 1 — малогабаритный наносекундный мощный генератор объемного плазменного разряда, 2 — объемный разряд на открытом воздухе, 3 — гиперзвуковой импульс, 4 — люминесцентный сигнал, 5 — светофильтры, 6 — монохроматор ВМС-1, 7 — горизонтальная входная диафрагма, 8 — горизонтальная диафрагма на выходе монохроматора (2 — 3 мкм), 9 — детектор (p-i-пфотодиод), 10 — скоростной осциллограф Tektroniks

возбу-Мощность ждаемого наносекундного акустического импульса (3) на поверхности кристалсоставляла ла MBt/cm^2 . Длительность импульса воздействия 1 нс. Широкополосной наносеоптической кундной вспышкой в объеме кристалла возбуждалась люминесценция центров Ti^{3+} и Ti^{2+} . Отраженный верхности кристалла

луч люминесценции подавался на монохроматор ВМС-1(6). На выходе монохроматора применялась горизонтальная диафрагма (8) с шириной щели 2-3 мкм. Диафрагмы необходимы для выделения лучей люминесцентного излучения, отражающегося от определенной точки грани кристалла. Установка настроена таким образом, что при отсутствии акустических импульсов принимаемый люминесцентный сигнал имеет наибольшую интенсивность. Вследствие большого оптического хода в случае незначительных отклонений люминесцентного луча интенсивность проходящего через диафрагму излучения значительно снижается.

Обнаружено, что в люминесценции центров Ti^{2+} , регистрируемой в отражении от грани кристалла $Ti:Al_2O_3$, при воздействии интенсивным наносекундным плазменным разрядом наблюдаются наносекундные провалы (рис. 12). Время появления провала соответствует времени прохождения импульса до отражающей грани кристалла. При возбуждении образцов $Ti:Al_2O_3$, имеющих

другие размеры, время появления провалов изменялось пропорционально толщине кристаллов. Следовательно, наносекундные провалы, наблюдаемые при

полном внутреннем отражении в импульсах фотолюминесценции центров Ti^{3+} и Ti^{2+} в кристаллах $\mathrm{Ti}:\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, обусловлены колебаниями отражающей грани кристалла, вызванными прохождением гиперзвукового акустического импульса.

Гиперзвуковые импульсы, возбуждаемые в кристаллах объемным плазменным разрядом, могут ис-

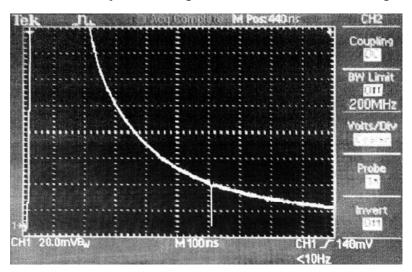


Рис. 12. Осциллограмма оптического импульса ${\rm Ti}^{2+}$ -фотолюминисценции при наносекундном плазменном возбуждении кристалла ${\rm Ti:Al_2O_3.}$ Толщина кристалла 4 мм. Измерено при 300К.

пользоваться для диагностики микродефектности в кристаллах и металлических конструкциях. Тогда разрешение акустической установки может достигать

0,6 – 1,5 мкм, что позволяет регистрировать наноструктурные слои сложных систем.

Для проведения неразрушающей диагностики кристалл $Ti:Al_2O_3$ с наведенными микродефектами помещался в установку, показанную на рис. 11. Осциллограмма оптического импульса фотолюминесценции Ti^{2+} при наносекундном плазменном возбуждении этого кристалла приведена на рис. 13.

B импульсе Ti^{2+} -люминесценции регистрируется серия на-

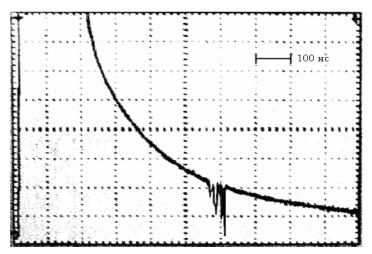


Рис. 13. Осциллограмма оптического импульса фотолюминесценции ${\rm Ti}^{2+}$ при наносекундном плазменном возбуждении кристалла ${\rm Ti:Al_2O_3}$ с предварительно наведенными микродефектами электронной бомбардировкой (300 кэВ, 5 кА/см², 3 нс). Измерено при 300 К.

носекундных провалов. Эти провалы обусловлены взаимодействием гиперзвуковой волны с микродефектами кристалла, находящимися на пути зондирующего оптического луча. Последний провал – отражение от внутренней грани, противоположной возбуждаемой грани кристалла. Как видно из этой осциллограммы микродефекты в кристалле ${\rm Ti:Al_2O_3}$ находятся на глубине 250 мкм и имеют размеры порядка 1 мкм.

<u>В заключении</u> представлены итоги работы, основные научные и практические выводы, полученные в диссертации.

Основные результаты работы

- 1. Установлено, что спектральное уширение R-линий катодолюминесценции кристаллов $Cr: Al_2O_3$, зависящее от энергии электронов сильноточного наносекундного пучка, обусловлено ударным смещением ионов Cr^{3+} с регулярных позиций кристаллической решетки.
- 2. Установлено, что в люминесцирующем объеме кристалла концентрация ударно смещенных ионов ${\rm Cr}^{3+}$, ответственных за наблюдаемое уширение ${\rm R}$ -линий ${\rm K}\Pi$ рубина, составляет 10^{18} см⁻³.
- 3. Установлено, что при интенсивном наносекундном облучении кристаллов $Cr:Al_2O_3$ пучками электронов с энергией, меньшей пороговой энергии создания стабильных интерстициалов, основной вклад в ударный механизм спектрального уширения R-линий вносят наведенные в лавине вторичные быстрые электроны с энергией 1-3 кэB.
- 4. Установлено, что гиперзвуковая волна генерируется в слое кристалла, расположенном на глубине 35-75 мкм от облучаемой быстрыми электронами поверхности. Протяженность зоны генерации $L_{3\Gamma eh}$ составляет 40 мкм. Длительность гиперзвукового волнового пакета составляет величину 4-6,5 нс.
- 5. Установлено, что процесс ударного смещения и уширения R-линий КЛ ионов ${\rm Cr}^{3+}$ в результате ударного воздействия лавины вторичных электронов и прохождения сопутствующего акустического импульса при электронном облучении рубина наиболее эффективно протекает в слое 35-120 мкм.
- 6. Установлено, что при мощном ВУФ-УФ субнаносекундном облучении кристаллов Ti^{3+} : Al_2O_3 возбуждении Ti^{2+} люминесценции происходит вследствие захвата ионами Ti^{3+} электронов зоны проводимости, наведенных при фототермической ионизации F- центров, содержащихся в кристалле.
- 7. Установлено, что наносекундные провалы при полном внутреннем отражении в импульсах Ti^{2+} и Ti^{3+} фотолюминесценции, возбуждаемой кристаллах Ti^{3+} : $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ ВУФ-УФ наносекундным объемным плазменным ударом, обуслов-

лены колебаниями граней кристалла, вызванными прохождением наведенной сопутствующей гиперзвуковой волны.

Работы, опубликованные по теме диссертации

- 1 Барышников В.И., Чирков В.Ю., Курбака А.П., Колесникова Т.А., Воропаев Е.В. Акустическая неконтактная диагностика микродефектов в кристаллах фторида лития. // Материалы X международной школы-семинара по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2-6 октября 2006 г.). Иркутск: издво Ирк. ун-та, 2007. С. 59 63.
- 2 V.I.Baryshnikov, V.Y.Chirkov, A.P.Kurbaka, E.V.Voropaev. Ti:Al₂O₃ crystals excited by powerful nanosecond plasma- and electron beams.// Book of abstracts of XIII Feofilov Simposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions (Irkuts, July, 9 13, 2007), Иркутск: Изд-во Института географии CO PAH, 2007. C. 8.
- 3 Барышников В.И., Воропаев Е.В., Болондзь А.В., Колесникова Т.А. Спектральное уширение R-линий сапфира при сильноточном электронном возбуждении // XI международная школа-семинар по люминесценции и лазерной физике: Тезисы лекций и докладов (Иркутск, 27 31 октября 2008 г.). Иркутск: изд-во Ирк. гос. ун-та, 2008. С. 16
- 4 Барышников В.И., Воропаев Е.В., Болондзь А.В., Шипаев И.В. Высокоразрешающий люминесцентно-абсорбционный спектрометрический комплекс // XI международная школы-семинара по люминесценции и лазерной физике: Тезисы лекций и докладов (Иркутск, 27– 31 октября 2008 г.). Иркутск: издво Ирк. гос. ун-та, 2008. С. 17.
- 5 Барышников В.И., Криворотова В.В., Воропаев Е.В. Возбуждение наносекундными электронными пучками кристаллов, легированных эрбием // Известия ВУЗов. Физика. 2009. Т. 52. №12/3. С. 53 – 56.
- 6 Барышников В.И., Воропаев Е.В., Болондзь А.В., Колесникова Т.А. Уширение R-линий при возбуждении кристаллов Cr:Al₂O₃ плотными электронными пучками // Известия ВУЗов. Физика. 2009. Т. 52, № 12/3. С. 49 52.
- 7 Барышников В.И., Воропаев Е.В., Колесникова Т.А., Чирков В.Ю. Механизм возбуждения люминесценции ${\rm Ti}^{2+}$ в ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ мощным объемным ВУФ-УФ разрядом // Люминесцентные процессы в конденсированных средах. Тезисы

- докладов научно-технической конференции молодых ученых (Харьков, 17 20 ноября 2009 г.). Харьков, 2009. С. 70.
- 8 Барышников В.И. Криворотова В.В., Воропаев Е.В. Малоинерционное излучение сложных фторидов в интенсивных радиационных полях // XXIV съезд по спектроскопии. Тезисы докладов молодежной школы по оптике и спектроскопии (Москва, Троицк, 28 февраля 5 марта 2010 г.). Москва, 2010. С. 147.
- 9 Барышников В.И., Воропаев Е.В., Болондзь А.В., Шипаев И.В. Информационные технологии наносекундной спектроскопии и диагностики // Информационные технологии и проблемы математического моделирования сложных систем. Иркутск: ИИТМ ИрГУПС, 2010 г. вып.8. С. 55 66.
- 10 Барышников В.И, Воропаев Е.В, Колесникова Т.А, Хоменко А.П. Способ неконтактной импульсной ультразвуковой диагностики // патент РФ на изобретение № 2387986. 27.04.2010.

Цитируемая литература

- 1 Бондаренко А.Н. Лазерные методы возбуждения и регистрации акустических сигналов. М.: Изд-во стандартов, 1989. 115 с.
- 2 Возбуждение ультразвуковых волн при прохождении быстрых электронов через металл / Боршковский И.А. [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13. №10. С. 546 549.
- 3 Данелюс Р., Пискарскас А., Сируткайтис В. [и др.] Параметрические генераторы света и пикосекундная спектроскопия. Вильнюс: Мокслас, 1983. 186с.
- 4 Sarukura N., Ishida Y. Ultrashort pulse generation from a passively mode-locked Ti:sapphire laser based system // IEEE Journal of Quantum Electronics. 1992. T. 28. № 10. C. 2134 2141.
- 5 Месяц Г.А. Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков: сб. статей / отв. ред. Г.А. Месяц. М.: Наука, 1976. 191с.
- 6 Вайсбурд Д.И., Семин Б.Н., Таванов Э.Г., Матлис С.Б., Балычев И.Н., Геринг Г.И. Высокоэнергетическая электроника твердого тела. / под. ред. Д.И. Вайсбурда. Новосибирск: Наука, 1982. 225 с.
- 7 Барышников В.И. Колесникова Т.А. Возбуждение собственных дефектов в ионных кристаллах мощными оптическими и электронными пучками // Физика твердого тела, 1998. Т. 40. №6. С. 1030 1035.
- 8 Baryshnikov V.I., Chirkov V.Y., Kurbaka A.P., Dorohov S.V. Super Powerful Nano-

- second VUV-UV Volumetric Gas Gaps. // Изв.ВУЗов.Физика. 2006. №.4. С.10-14.
- 9 Барышников В.И. Физическая электроника импульсных систем диагностики. Иркутск: Изд-во Иркутского Государственного университета Путей Сообщения, 2008. 200 с.
- 10 Барышников В.И, Колесникова.Т.А, Хоменко.А.П. Способ неконтактной ультразвуковой диагностики сварных соединений / Патент Российской Федерации на изобретение № 2337353, Приоритет от 2006 г. 2008.
- 11 Барышников В.И., Колесникова Т.А. Фемтосекундные механизмы электронного возбуждения кристаллических материалов // ФТТ. 2005. Т.47. №10. С.1776–1780.
- 12 Барышников В.И, Колесникова Т.А., Дорохов С.В. Взаимодействие мощного рентгеновского излучения с кристаллами сапфира и материалами на основе кварца // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 2, С. 286 289.
- 13 Барышников В.И., Колесникова Т.А., Дорохов С.В. Возбуждение люминесценции оксидных неорганических материалов мощными электронными пучками // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. №8. С. 19 22.
- 14 Барышников В.И., Щепина Л.И., Колесникова Т.А., Мартынович Е.Ф. Широкополосное малоинерционное свечение оксидных монокристаллов, возбуждаемое мощными пучками электронов // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1888 1890.
- 15 Барышников В.И., Колесникова Т.А. Механизмы фемтосекундной передачи энергии при интенсивном возбуждении кристаллов // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95. № 4. С. 637 641.
- 16 Барышников В.И., Колесникова Т.А., Квапил И. Возбуждение люминесценции примесных ионов широкозонных кристаллов мощными электронными пучками и оптическими вспышками // ФТТ. 1994. Т. 36. № 9. С. 2788 2790.
- 17 Барышников В.И., Мартынович Е.Ф. Механизм возбуждения катодолюминесценции центров окраски Al_2O_3 в области 2,2 эВ // Известия вузов МВ и ССО СССР. Физика. 1987. № 7. С. 105 107
- 18 Звелто О. Принципы лазеров: Перевод с английского; 3-е переработанное и дополненное издание. М.: Мир, 1990. 560 с.
- 19 Займан Дж. Вычисление блоховских функций(пер. с англ.). М.:Мир, 1973. 160с.
- 20 Барышников В.И., Колесникова Т.А., Мартынович Е.Ф., Щепина Л.И. Механизмы преобразования центров окраски в монокристаллах α -Al₂O₃ // Физика твердого тела. 1990. Т.50. №9. С. 291 293.
- 21 Барышников В.И., Мартынович Е.Ф., Щепина Л.И., Колесникова Т.А. Оп-

- тическая ионизация, люминесценция и преобразование центров окраски α-Al₂O₃ // Оптика и спектроскопия. 1988. Т.64. №2. С. 455 457.
- 22 Lee K.H., Crawford I.H. R luminescence of the F-center in sapphire // Physical Review B. 1979. T.19. №6. C. 3217 3222.
- 23 Барышников В.И. Люминесценция центров окраски и механизмы их преобразования при облучении монокристаллов Al_2O_3 пучками электронов высокой плотности: диссертация на соискание степени кандидата физикоматематических наук: 01.04.07. Иркутск, 1986. 140 с.
- 24 Gibson U. J., Chernuschenko M. Ruby films as temperature and pressure sensor // Optics Express. 1999. T. 4. № 11. C. 443 448

Благодарности

Автор с глубоким уважением и признательностью выражает благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Барышникову Валентину Ивановичу, за точную постановку задачи диссертационной работы, всестороннюю помощь на всех этапах организации и проведения исследований, за внимание и требовательность при анализе и интерпретации результатов, а также за полученные автором бесценный опыт и знания в области физики твердого тела и электроники.

Автор признателен заведующему лабораторией кристаллов и физики лазерных сред НИИПФ ИГУ доктору физико-математических наук, профессору Мартыновичу Евгению Федоровичу за тщательный анализ, полезные советы и замечания на этапе обсуждения диссертационной работы.

Автор благодарит сотрудников лаборатории люминесценции кристаллов и физики лазерных сред НИИПФ ИГУ: кандидата физико-математических наук Колесникову Татьяну Александровну и Чиркова Вадима Юрьевича, а также сотрудника научной лаборатории кафедры физики ИрГУПС Криворотову Викторию Викторовну за их участие в организации и проведении экспериментов и помощь в оформлении диссертационной работы.

Автор также выражает благодарность своим товарищам, аспирантам кафедры физики ИрГУПС: Болондзю Александру Владимировичу, Шипаеву Ивану Владимировичу и Курбака Андрею Петровичу — за помощь при разработке и модернизации блоков и фрагментов электронной аппаратуры, а также программного обеспечения, использованных в экспериментах.